

Fire resistance acrylic fibres - treated hydroxylamine or hydrazine and heated in oxidizing atmos

Patent Assignee: (MITR); MITSUBISHI RAYON CO LTD(MITR)

Patent No	Kind	Date	Application No	Kind	Date	Update	Type
JP 49041698	A	19740419	JP 197286253	A	19720830	197449	B
JP 1979019490	B	19790716				197932	E

Alerting Abstract:

JP A

An acrylic fibre or textile derived from ≥ 85 wt. % acrylonitrile and 1-15 wt. % monomer with amino group or its quat. ammonium salt, acrylamide, or methacrylamide is treated with a hydroxylamine or hydrazine and heated in an oxidizing atm. to give a fire-resistant product. In an example a tow of 3-denier 90:5:5 acrylonitrile-2-(dimethylamine) ethyl methacrylate-vinyl acetate copolymer fibres was treated for 60 min. in a dyeing machine with 7 times its wt. of soln. contg. 1% (based on fibre) hydroxylamine sulphate and 1% Na_2HPO_4 at 100 degrees to give a tow with DMF soly. 25% and exothermal transition temp. 225 degrees (original fibre 100% and 237 degrees, resp.). The tow was heated to 270 degrees in 40 min. and kept 20 min. at 270 degrees to give a fire-resistant tow with tenacity 2.05 g/denier and elongation 18.5% compared with 0.16 and 1.3, resp., for the untreated fibres.

International Class Codes (Current)					
IPC	Class Level	Scope	Posistion	Level	Version Date
D01F-009/22	-	-	Secondary	-	Version 7

DWPI Class: A14; F06;



特 許 公 報

正 A

昭和47年6月30日

特許庁長官 三 宅 幸 夫 殿

1. 発明の名称
ダイエーセンイマダ センイセイシン セイゾクワ
耐炎性繊維又は繊維製品の製造法
2. 発明者
ナゴヤシタダツキヤボウモカ
名古屋市千種区希望ヶ丘1の13
小 野 逸 風 外2名
3. 特許出願人
東京市中央区京橋2丁目8番地
(603) 三菱レイヨン株式会社
取締役社長 清水 喜三郎
4. 代理人
東京都港区芝浦久保町15番地
ノ門電氣ビル
(6653) 井野田 伊 村 武 彦
外1名
5. 添付書類の目録

(1) 明 細 書	1 冊
(2) 図 面	1 冊
(3) 特 許 費	1 冊
(4) 願 書 費	1 冊

47 086253

明 細 書

1. 発明の名称
耐炎性繊維又は繊維製品の製造法
2. 特許請求の範囲
85重量%以上のアクリロニトリルに対して塩基性窒素含有単量体もしくはその4級アンモニウム塩誘導体又は、アクリルアミド、メタアクリルアミドとそれらの窒素アルキル置換不飽和アミド類を1~15重量%含有するポリアクリロニトリル系繊維又は、その繊維製品を予めヒドロキシルアミン、又はヒドラジンなどのアミンで処理し、該処理繊維のジメチルホルムアミドに対する溶解度が50%以下になる程度及び/又は発熱転位点温度を通常のアクリル系繊維のそれより5~100℃低下する程度に反応せしめた後酸化性雰囲気中で熱処理することを特徴とする耐炎性繊維又は繊維製品の製造法。
3. 発明の詳細な説明
本発明はアクリル系繊維を化学的に改質し短

(1)

① 日本国特許庁 公開特許公報

- ⑪特開昭 49-41698
⑬公開日 昭49.(1974) 4.19
⑭特願昭 47-86253
⑮出願日 昭47.(1972) 8.30
審査請求 未請求 (全12頁)

庁内整理番号 ⑫日本分類

7206 47 48 D8

時間経過による耐炎性繊維の製造法に関する。

アクリル系繊維より耐炎性繊維を得る方法としては従来から種々の報告がなされており、主に次の5つの型に分類出来る。

- 即ち (1) 熱処理(焼成処理)方法に特徴があるもの。
(2) 繊維を出発原料に物理的に付着させて熱処理の時に炭化効果を目的とした方法。
(3) アクリロニトリルの共重合体成分に特徴のあるもの。
(4) 熱処理(焼成処理)の熱線に特徴のあるもの。
(5) 出発原料を予め化学的に改質した後熱処理する方法。 以下大別される。

この内(1)から(4)の各方法は、特許文献又は一般文献等で一部報告されているが、これらの方法はいずれも工業的に極めて、且つ安価に高耐熱時間性能の存在下、高温で処理を行える方法ではなくこの点で改良の必要が認められる。

(2)

又、(9)の方法についての一部は既に本発明者等により予めヒドロキシルアミン塩で出発原料を化学的処理をしてから空気の存在下で短時間に300℃以下の温度で処理する方法の発明として特願昭46-85511号として特許出願を完了している。

又、他の類似の方法としてフランス特許第2069071号が知られており、この方法では遊離のヒドロキシルアミンをPH7%以上の溶液で処理してから焼成し炭素物質を得る方法に關するものである。

しかしながら、この方法では、PH \geq 7以上のアルカリ側でアクリル系繊維を遊離のヒドロキシルアミンで変性処理するもので、この方法で変性された物質ではその後の焼成工程において均一な改質度を有しないために機械的性能の低下が比較的に大きく好ましくない。

本発明者等は先に発明した方法に引き續きアクリル系繊維を化学的に改質して空気中下で短時間に然も比較的低温の焼成処理で耐炎性繊維

(9)

別表において Δ 6、7、8の化合物及び Δ 10のN-(2-ピリジル)マレイン酸が効果が認められるもので、これらの含窒素化合物の共重合体間においてはその効果には大差はなく、いずれも充分な効果が認められるものである。

(9)

特開昭49-41698(2)

を得る方法に關し種々検討し、出発原料としてアクリロニトリル及びそれと共重合する物質の中から特定のものを選定して共重合した後、得られた特定のアクリロニトリル共重合体からなるアクリル系繊維を化学的に変性化した後短時間焼成で耐炎化を完成させる方法として本発明を完成した。

即ち、本発明者等はアクリロニトリルと共重合する成分について、各々の共重合体をヒドロキシルアミン、ヒドラジン処理して変性化した後、短時間焼成で耐炎化を得る成分を検討したところ、含窒素含有共重合体が極めて効果のあることを見出したのである。

本発明者等が検討の対象とした共重合体成分は、神原尚著「アクリロニトリル—その化学と工業—」(技報堂、昭和34年9月20日発行)159頁~154頁「第54表アクリロニトリルの共重合体」に記載されている化合物を中心に実施した。その結果選別した化合物の代表的例は別表の通りである。

(4)

番	分 類	検 討 し た 化 合 物
1	ビニル・エステル類	酢酸ビニル
2	アクリル酸、メタアクリル酸 及びエステル類	アクリル酸、アクリル酸メチル、メタアクリル酸、メタアクリル酸メチル
5	ハロゲン化エチレン	塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、臭化ビニリデン
4	アリル化合物 メタアリル化合物	アリル、スルホン酸ソーダ、 メタアリル、スルホン酸ソーダ
5	ビニルベンゼンスルホン酸と そのアルカリ土類金属塩	ビニルベンゼンスルホン酸ソーダ
④	含窒素異環含有ビニル化合物 及び4級アンモニウム塩誘導体	2-ビニルピリジン、5-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、 5-メチル、2-ビニルピリジン、N-ビニルピロリドン、N-ビニル イミダゾール
⑦	含窒素ビニル化合物とその4級 アンモニウム塩誘導体	2-ジメチル、アミノエチルメタアクリレート 2-ジエチル、アミノエチルメタアクリレート
⑧	N-置換不飽和アミド類	アクリルアミド、N-メチロールスチアイルアミド N-ヒドロキシエチルアクリルアミド
9	ジエン類	ブタジエン
10	マレイン酸、イタコン酸誘導体	無水マレイン酸 N-(2-ピリジル) マレイン酸

(6)

本発明の要旨とするところは、85重量%以上のアクリロニトリルに対して塩基性窒素含有単量体、もしくはその4級アンモニウム塩誘導体又はアクリルアミド、メタアクリルアミドとそれらの窒素アルキル置換不飽和アミド類を1〜15重量%含有するポリアクリロニトリル系繊維又はその繊維製品を予めヒドロキシルアミン又はヒドラジン等のアミンで処理し、該処理繊維のジメチルホルムアミドに対する溶解度が50%以下になる程度及び/又は熱融転位点温度を通常のアクリル系繊維のそれより5〜100℃低下する程度に反応せしめた後酸化性雰囲気中で熱処理することを特徴とする耐炎性繊維又は繊維製品の製造法に關するものである。

本発明において用いるアクリロニトリル及びこれと共重合する物質としては塩基性窒素含有単量体もしくはその4級アンモニウム塩誘導体、又はアクリルアミド及びメタアクリルアミド類とこれらの窒素アルキル置換不飽和アミド類で以下更に詳しく説明する。

(7)

即ち塩基性窒素含有共重合体としては

1 含窒素異環含有ビニル化合物

例えば 2-ビニル・ピリジン

5-ビニル・ピリジン

4-ビニル・ピリジン

4級アンモニウム塩誘導体

5メチル 2-ビニル・ピリジン

2メチル 5-ビニル・ピリジン

などのビニルピリジン類

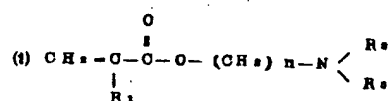
N-ビニルイミダゾール

N-ビニルピロリドン

N-アリルベンツイミダゾール

化合物およびその第4級アンモニウム塩

2 一般式を次式であらわされる含窒素ビニル化合物とその4級アンモニウム塩誘導体

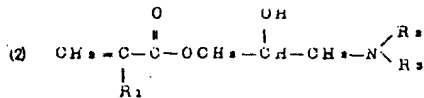


(8)

R₁: H又はCH₃

R₂:
R₃: } : CH₃又はC₆H₅

n: 2~4の整数



R₁: H又はCH₃

R₂:
R₃: } : C₁~₁₀を有するアルキル基、ヒド

ロキシル置換アルキル基、フェニル

基、アラルキル基

又、窒素置換不飽和アミド類としては、

N-メチロール
ステアリルアミド

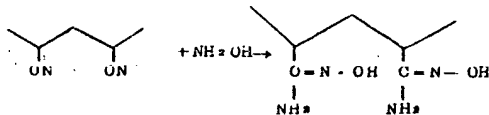
N-ベンジル
アクリルアミド

N-ベンジル
メタアクリルアミド

の如き窒素置換不
飽和アミド類

等が挙げられる。

(9)



しかし乍ら、実際には、アミドオキシムの酸化によるヒドロオキシム化や反応条件によつて生ずる種々の副反応も起つているものと推定されるが詳細は明らかでない。

又、本発明で用いられるアクリル系繊維をヒドラジンと反応せしめて変性繊維を得るには、従来よく知られている種々の方法を使用することが出来る。

たとえば、

① ヒドラジン単独又は溶液状のヒドラジンによる反応 (PH7以上)

② ヒドラジンの無酸又は有機酸塩による反応 (PH6以下)

③ ヒドラジンの無酸塩とPH調整剤の存在下での反応 (PH2~6)

などの方法を適用して浸漬、パッドステージング、気相反応などの種々の方式で変性繊維を得

(11)

特開 昭49-41698 (4)

本発明に供される上記窒素共重合体アクリル系繊維をヒドロキシルアミン又はヒドラジンの反応せしめて変性繊維を得るには従来よく知られている種々の方法を使用することが出来る。

例えば

① ヒドロキシルアミン単独または溶液状のヒドロキシルアミンによる反応 (PH7以上)

② ヒドロキシルアミンの無酸又は有機酸塩による反応 (PH7以下)

③ ヒドロキシルアミンの無酸強酸塩とアルカリ性物質の存在下での反応 (PH7以上)

④ ヒドロキシルアミンの無酸塩とPH調整剤の存在下での反応 (PH7以下)

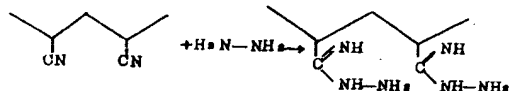
などの方法を適用して浸漬、パッドステージング、気相反応などの種々の方式で変性繊維を得ることができる。

これらのヒドロキシルアミンとアクリル系繊維との反応機構は従来次の如くアミドオキシムが生じるとして知られている。

(10)

ることが出来る。

これらのヒドラジンとアクリル系繊維との反応機構は、従来次の如くヒドラジジンが生じるとして知られている。



しかしながら実際にはヒドラジジンの加水分解などによる分子間架橋反応や、反応条件によつて生ずる種々の副反応も行つているものと推定される。詳細は、ヒドロキシルアミンの場合と同様明らかでない。

本発明におけるアクリル系繊維とヒドロキシルアミンの反応条件は特に限定するものではないが、耐炎化熱処理工程において出来るだけ均一な改質度と機械的性能低下が極めて小さい繊維が要求され以下に述べる理由から前記①及び②、即ちPH7以上の反応系より、③及び④のようなPH7以下の反応系がより好ましい。

④ PH7以上の反応系においては、遊離ヒ

(12)

ドロキシルアミンのアクリル系繊維との反応が非常に急激であるから均一な改質効果を得難い。

③ PH 7 以上の比較的改質がコントロールされた条件の場合でも得られた繊維は着色が大きく、アミドオキシム化以外の副反応が多い。

④ 遊離のヒドロキシルアミンは人体に有毒であり、また高温（150℃以上）になると爆発の危険もあり、作業取り扱いに注意を要する。

⑤ 浴の安定性が悪い。

⑥ 副反応（主に加水分解）が起り易く、後の熟成工程の効率を低下させ、且つ機械的性能も低下させる。

本発明におけるヒドロキシルアミン又は α -ヒドラジンと該アクリル系繊維との反応はジメチルホルムアミドに対する溶解度が50%以下好ましくは50%以下（0%であつても良い）であることが必要であり、50%以上では短時間

(13)

／N-メチロールアクリルアミド-90/7/3の組成を有する共重合体からなるアクリル系繊維を用いたもの、曲線④はアクリロニトリル／酢酸ビニル／ジメチルアミノエチルメタアクリレート-90/5/5の組成を有する共重合体からなるアクリル系繊維を用いたものを示している。

又、第2図は縦軸に供される共重合体をヒドロキシルアミン硫酸塩で反応させた時の共重合体の発熱転移温度を示し、横軸にヒドロキシルアミンの硫酸塩の使用量を一定浴比下における対繊維重量%で示したものである。

第2図における曲線③～⑤の各供試サンプルは第1図と同じ組成のものである。

又、同様の繊維をヒドラジンと反応させた場合、例えばヒドラジン硫酸塩を用いて行なつた場合の溶解度並びに発熱転移点は第3図及び第4図に示される如き状況となる。

即ち、第3図は第1図と同様の関係を示し、又曲線①～④も同様に第1図と同一の組成を有

(15)

特開 昭49-41698 (5)
に目的とする耐炎性が得られないこと及び得られた耐炎性繊維の性能が低い事の点で好ましくない。

本発明において用いる該窒素含有系アクリル系繊維の代表としてジメチル・アミノエチル・メタアクリレート5重量%、又はN-メチロール・アクリルアミド5重量%含有の繊維とヒドロキシルアミンとの反応の例について説明すれば第2図に示す存在下ヒドロキシルアミンの硫酸塩を用いてPH 5.5の浴で処理を行なつた場合の溶解度並びに発熱転移点は第1図及び第2図に示される如き状況となる。

即ち、第1図は縦軸にジメチルホルムアミドに対する溶解度、横軸にヒドロキシルアミンの硫酸塩の使用量を一定浴比下における対繊維重量%で示したものである。

第1図において、曲線①はアクリロニトリル／酢酸ビニル-95/7（重量%）の組成を有する共重合体からなるアクリル系繊維を用いたもの、曲線②はアクリロニトリル／酢酸ビニル

(14)

する供試サンプルである。

又、第4図は第2図と同様の関係を示し、又曲線①～④も同様に第1図と同一の組成を有する供試サンプルである。

本発明で規定する被処理繊維のジメチルホルムアミドに対する溶解度を測定するには、試料を約1g精秤しこれを W_1 とし、100ccのジメチルホルムアミドに90℃で20分間浸漬し、ガラスフィルターで濾別して水洗、乾燥後残渣を精秤してこれを W_2 とした場合に次の式で求められるものである。

$$\text{溶解度}(\%) = (W_1 - W_2) / W_1 \times 100$$

本発明で規定する発熱転移点温度とは、次の事を意味する。

即ちアクリル系繊維は示差熱分析測定によりこの発熱転移温度に達すると繊維の構造変化が急激に起こり、現象としては、発熱、収縮、着色が起こりX線的な繊維構造の変化、赤外線スペクトルの変化となつてあらわれる。

一般のアクリル系繊維はこの発熱転移点温度は

(16)

240℃である。

本発明を実施するには、前述の如くしてヒドロキシルアミン、又はヒドラジンで前処理して該アクリル系繊維を化学的に変性し、該変性繊維のジメチルホルムアミドに対する溶解度が50%以下及び/又は発熱転移点を5~100℃低下させたアクリル系繊維を出発原料として用いることが必要であり、これを酸化性雰囲気、例えば空気中で500℃以下の温度で短時間熱処理する事により物理的性能のすぐれた耐炎性繊維が容易に得られるのである。

本発明における熱処理温度は500℃以下好ましくは250℃以上であるが、500℃以上では耐炎化の速度は速くなるが、余りにも急激に進むので繊維の収縮、脆化が大きく商品質の耐炎性繊維を得ることが出来ない。又250℃以下では耐炎化速度が遅くなるので工業生産においては余り適当でない。

更に熱処理時間としては一定の温度に達してから時間で云えば本発明の方法の実施では1~120分間で達成出来る。特に、短時間の

(17)

繊維の密度によつて若干好適条件は異なり、繊維密度が高い場合一般に強化する必要がある。しかし、パツチ式、連続式いずれも熱効率さえ同じであれば得られる耐炎性並びに機械的諸性能は全く同じである。

本発明の方法によれば、ヒドロキシルアミン又はヒドラジンが単に物理的な付着と異なり化学的に該アクリル系繊維と結合しているために、この改質アクリル系繊維を熱処理する事により極めて短時間に各種のすぐれた特性を有する耐炎性繊維が得られる。

即ち、本発明によるヒドロキシルアミン又はヒドラジン処理したものと、未処理のものとを比較すれば従来例では16時間の如く長時間の熱処理を必要としたが、本発明の方法では2時間以内に短縮されており、又得られた耐炎性繊維の物性が本発明の処理によつて変性されたアクリル系繊維からのそれが強度、柔軟性、風合等の点で極めてすぐれているのに対し、未処理繊維のそれは強度低下が著しく変化し手でもむ

(18)

特開 昭49-41698(6)

15分以下の場合では5分間前後の昇温時間が必要となる。

以上の如き熱処理に際しては、無緊張下又は緊張下のいずれでも実施出来るが、むしろ無緊張下では収縮が起り後処理繊維の物理性能が低下する傾向にある。しかし乍ら、未変性繊維よりも低下率は少ないので充分に実用範囲となる。一般的には、やや強力をかけた状態で熱処理した方が好ましい効果を得ることが出来、例えば鬆地や織物の状態で処理する場合にも強力で熱処理することが好ましい。

張力は、後処理組成及びその形態によつて一時的に決定出来ないが、処理時の収縮を防止出来る程度の強力、即ち原長固定するか、或いは積極的に伸張状態で熱処理することが好ましい。即ち伸張させる率としてはトウ、紡績糸、長繊維の場合0~20%、織物、絹物では平面的に収縮するのでいずれの方向に対しても織物で0~15%、鬆地の場合0~30%である。

本発明の熱処理は、その繊維形態、織度、組

(19)

とほろほろにくずれるものしか得られていない。従つて、本発明の方法によつて得られた耐炎性繊維の物性が極めてすぐれている点よりこれを自治省(消防庁)の法規制試験法「45度マイクロバーナー法」に準拠して耐炎性テストを行なつたところ次のとおりの結果を得た。

本発明のヒドラジン反応処理を施したアクリル系繊維を270℃の一定温度で熱処理する場合において以下に説明する耐炎性Bに到達するのに必要な熱処理時間を出発原料であるアクリル系繊維の変性度(ジメチルホルムアミドに対する溶解度)との関係を調べたのが第5図である。

ここにおいて耐炎性は次の具体的状況によつて規定したものである。

耐炎性A・・・炎、完全になし

B・・・煙はわずかにあるが、炎は全くなし。

C・・・若干炎はあるが、すぐ消火する。

D・・・耐炎性なし(燃える)

(20)

第5図では、縦軸に熱処理時間(分)を示し、横軸にアクリル系繊維の変性度をジメチルホルムアミド(DMF)に対する溶解度(%)で示している。

この結果、変性されたアクリル系繊維のジメチルホルムアミドに対する溶解度が50%の場合には120分、10%の場合には約5分で耐炎性B以上の品質が得られているのに対し、未変性及び低変性度のアクリル系繊維では5時間を受けても耐炎性Bまで到達出来ない。

本発明に供されるアクリル系共重合体繊維が他の窒素を含む共重合体アクリル系繊維例えばアクリロニトリルと酢酸ビニルとの共重合体、アクリロニトリルとアクリル酸メチルとメタアクリルスルホン酸ソーダとの共重合体、アクリロニトリル100%単独に比べてヒドロキシルアミン、ヒドラジン等に対する反応が進行し易く且つ焼成効果が出易いことが特徴であるがその原因の解明はさだかではない。然しながらヒドロキシルアミン及びヒドラジンが前述した反応

(21)

本発明に供される処理形態は特に制限されるものではなく、トウ、トップ、ワタ、米、綿織物、不織布などいづれにも適用可能である。

特にヒドロキシルアミン、ヒドラジンとの反応による改質処理はバッチ式だけでなく連続的に行う事も可能で、その後の焼成工程により適宜組み合わせることが出来る。

例えば第一段階の改質処理をトウで行なった後、カットして紡績等の工程を経てから焼成を行い本発明の目的とする耐炎性繊維を得ることが出来る。

以上に詳述したとおり、本発明は目的とする耐炎性繊維を得るための熱処理時間を短縮する為に改質処理アクリル系繊維自体に化学的に反応せしめてこれを変性することにより達成したもので、しかも得られた耐炎性繊維の物性は極めてすぐれておりその用途は防災材料、断熱材料等の資材用分野にとどまらず、一般衣料、インテリア分野にも実用性の高い素材として供給出来るものであり、その工業的効果は著大である。

(22)

特開 昭49-41698 (7)

の如くニトリル基へ反応すると共に、その後の副反応が進行し易く、且つ焼成の際には含有されている窒素化合物が焼成を速やかにおこなわせる作用が強いのも1つの理由と考えられる。

従つて、従来太デニールに対して長時間焼成しても耐炎性と繊維性能のすぐれたものを得ることは、むづかしかつたが本発明に従えば、短時間に、且つ、耐炎性と繊維性能のすぐれた繊維を得ることが出来るのも特徴の1つである。又得られた耐炎性繊維の繊維性能、例えば、強度、伸度が一般の耐炎化繊維にくらべてすぐれており特に伸度が高い繊維を得ることが出来るのは、従来にない大きな特徴である。

本発明の骨子である溶解度と発熱転移温度との関係は我々の今後の研究では十分解明されていないが溶解度が50%以下であれば全て発熱転移温度が下がるというのではなく必ずしも溶解度と発熱転移温度との両方の条件を満足していなくとも本発明の目的とする耐炎化を短時間に行う事が出来る。

(22)

以下実施例を示す。

実施例 1

アクリロニトリル90重量%、酢酸ビニル5重量%、ジメチルアミノエチルメタクリレート5重量%からなるアクリル系繊維-Iの5デニール48万トータルデニールのトウをオーバーマイヤー型染色機を用いて、下記の条件でヒドロキシルアミン処理をし水洗、乾燥した。この改質のアクリル系繊維を本文に記載した方法によりジメチルホルムアミド溶解度及び発熱転移温度を測定した結果は第1表に示す。

(24)

ものであつた。

比較としてジメチルアミノメタクリレートを含むアクリロニトリルと酢酸ビニールの共重合体からなるアクリル系繊維-Iのトウを(A)及び(B)処理を行うと、(A)処理トウは耐炎性はすぐれているが強度伸度がやや低く、(B)処理トウは耐炎性がきわめて悪いものしか得られなかつた。

	(A)	(B)	(C) 未処理
硫酸ヒドロキシルアミン	8.0%OWF	1.0%	—
第二リン酸ソーダ	10.0	1.0	—
PH	4.2	5.8	—
浴 比	1対7	1対7	—
温度×時間	100℃×60分	100℃×60分	—
ジメチルホルムアミド溶解度(%)	4%	25%	100
発熱転移点温度	215℃	225℃	257℃

次にA、B、C各トウを10%伸張固定して50℃より40分間で270℃に昇温しこの温度で20分間乾熱処理を行なつた。その熱処理された繊維の耐炎性およびその他の物性は第2表に示す如く、トウA、Bを使用したものは極めて優秀な耐炎性と実用性能を有しているのに対し未処理品を使用したものは、耐炎性だけでなくその他の物性も実用性能として非常に低い

(25)

(24)

実施例 2

アクリロニトリル90重量%酢酸ビニール7重量%N-メチロールアタリルアמיד5重量%からなるアクリル系繊維-Iの3デニール40万トータルデニールトウをオーバーマイヤ型染色機を用いて実施例1の条件でヒドロキシルアミン処理をし、水洗乾燥した。

この改質アクリル系繊維のジメチルホルムアミド溶解度はA処理トウは4%、B処理トウは27%であり又、発熱転移温度はA処理トウは218℃、B処理トウは229℃、未処理トウは255℃であつた。

又、この得られたトウを実施例1と同様の条件で乾熱処理したところ、(A)(B)トウは、耐炎性がAであり繊維性能は実用性能の高い強度、伸度を有していた。

未処理トウは耐炎性Dであり繊維性能も手で軽く触れる程度でほろかいする状態であり、実用性はなかつた。

(28)

第 2 表

アクリル系繊維	改質方法	乾熱処理条件	耐炎性	強度 (g/d)	伸度 (%)
I	(A) 処理トウ	270℃×20分	A	325	187
I	(B) 処理トウ	・	A	320	185
I	(C) 未改質トウ	・	D	350	13
II	(A) 処理トウ	・	A	350	105
II	(B) 処理トウ	・	C~D	325	21

(27)

実施例 3

実施例 1 と同様の組成からなるアクリル系繊維-1 の 1.5 デニール 40 万トータルデニールトウを下記処理浴でバッチングし（絞り率 60%）100℃×15 分連続スチーム処理し、次いで水洗乾燥までを連続的に処理した。この時のジメチルホルムアミド溶解度は 2.5% であり発熱転移温度は 227℃であった。

強酸ヒドラジン 1.2% 溶液

トリポリ、リン酸ソーダ 1.0% 溶液

PH 6.5% 溶液

この処理された乾燥トウを 300℃で 7 分間熱処理したところ第 3 表に示す通り耐炎性、繊維性能はきわめてすぐれたものであった。

比較として未処理トウを 300℃で 7 分間及び 300℃で 30 分、2 時間、16 時間各々処理したものは全て耐炎性は C 又は D であり、繊維性能は炭塊化しており全く実用繊維性能

(29)

た。

強酸ヒドロキシルアミン 1.0% 溶液

トリポリリン酸ソーダ 1.0

PH 5.7

この処理された乾燥トウを残留収縮 30% になる様にターボステープラーで延伸し、捲縮をつけた後 51% にカットし通常の不織布工程を経て目付 300 g/m² の不織布を作成した。

この不織布をスチーム処理で収縮させこれをアンダー方式の熱処理機で 300℃で 5 分間連続処理したところ耐炎性 A で且つ風合の良好なる実用性の高い不織布が得られた。

比較として未処理トウの不織布は耐炎性は、D であり、製品性能は極めて粗悪で且つ重いものであり実用性は全くなかった。

各々の性能は第 4 表の如くである。

(31)

特開 昭 49-41698 (9)
は有していなかった。

第 3 表

	熱処理条件	耐炎性	強度 d	強度 g/d	伸度 %
改質処理トウ	300℃×7分	A	16.7	1.75	18.8
比 未処理トウ	" 7分	D	16.0	0.80	8.5
較 "	" 30分	D	16.5	0.70	4.4
例 "	" 2時間	D	16.7	0.50	2.2
"	" 16時間	C	20.5	0.30	2.0

実施例 4

実施例 1 と同様の組成からなるアクリル系繊維-1 の 1.2 デニール 50 万トータルデニールトウを下記処理浴でバッチング（絞り率 60%）し 115℃×10 分間スーパーヒートスチーム処理し、次いで水洗、乾燥までを連続的に処理した。

このトウのジメチルホルムアミド溶解度は 2.7% であり発熱転移温度は 222℃であつ

(30)

第 4 表

項目	目付	耐炎性	耐炎度 %	
資料	g/m ²		タテ	ヨコ
改質トウ使用不織布	35.7	A	85	88
未処理トウ不織布	42.3	D	158	162

実施例 5

アクリロニトリル 90 重量%、酢酸ビニル 5 重量%、2-メチル 5-ビニルピリジン 5 重量% からなるアクリル系繊維-1 の 3 デニールを用いて 56 番手（メートル番手）双糸の 100% 平織組織の織物を作成した。

これを用いて下記条件でヒドロキシルアミン処理を行ない水洗ソーピング後ピンテンターで乾燥した。

強酸ヒドロキシルアミン 8.5% OWI

第 2 燐酸ソーダ 1.10

PH 5.9

(32)

浴 比	1 対 20
温 度	100℃
時 間	60分

この織物を本文に記載した方法により測定したジメチルホルムアミド溶解度は15%、熱転移温度は220℃の測定値を得た。

次にこの織物を巾方向に5%伸張しながら270℃の温度1m/分の速度で滞留15分間のピンテンター式乾燥機を用いて熱処理を2回繰り返した。この熱処理された織物の耐炎性およびその他の物性は第5表に示す如く極めて優秀な耐炎性と実用性能を有していた。

比較としてヒドロキシルアミン処理を施さぬ織物を同一条件で熱処理したものは耐炎性が悪く物性も実用性に耐えられない水準であった。

(33)

実施例 4

アクリロニトリル	90重量%
酢酸ビニール	5 "
メービニール・ビロリドン	5 "

からなるアクリル系繊維の2デニールの単繊維から目付250g/m²の不織布を作成した。

これを下記処理浴条件でヒドロキシルアミン処理をベッドスチーム法で行ない、引き置き乾燥熱処理を行なった。

処理浴条件

	A条件	B条件
硫酸ヒドロキシルアミン	100g/l	100g/l
第2硫酸ソーダ	100	180
炭酸ソーダ	0	180
P H	5.7	9.8
絞り率	80%	80%

即ち、バブアイング後直ちに常圧連続スチームに導入し120℃の過熱蒸気で15分間滞留させて処理を行なった。

ヒドロキシルアミン処理水洗ソーピングし、

(33)

第 5 表

項目		原 布 に 対 す る		耐 炎 性	
試 料	項目	引張強さ (%)	引張伸度 (%)	炭化率 (%)	炭化率 (%)
		上下平均	上下平均	上下平均	上下平均
改質織物	縦	54	55	53	
	横	51	46	28	
未改質織物	縦	75	90	135	
	横	65	87	125	

(34)

これをコンペアー式乾燥機に270℃50分間滞留する後に熱処理を行なった。

得られた不織布は第6表に示す通りA条件は耐炎性、機械的性能共にすぐれているが、B条件は耐炎性がやや劣り且つ、機械的性能も低いものでありヒドロキシルアミン処理はP Hを酸性側で処理の方が良い製品が得られることを示している。

(34)

311	延	158	7.0
	延	127	6.5
	電	72	1.15

実施例 3

実施例 1 と同様の組成からなるアクリル系繊維—1 の 1.5 デニール 40 万トータルデニールトウを下記処理浴でパンディングし（絞り率 60%）100℃×15 分連続スチーム処理し、次いで水洗乾燥までを連続的に処理した。この時のジメチルホルムアミド溶解度は 2.5% であり発熱転移温度は 227℃であった。

塩酸ヒドラジン 1.2% 溶液

トリポリ、リン酸ソーダ 1.0% 溶液

PH 6.5% 溶液

この処理された乾燥トウを 300℃で 7 分間熱処理したところ第 3 表に示す通り耐炎性、繊維性能はきわめてすぐれたものであった。

比較として未処理トウを 300℃で 7 分間及び 300℃で 30 分、2 時間、16 時間各々処理したものは全て耐炎性は 0 又は D であり、繊維性能は炭塊化しており全く実用繊維性能

(29)

た。

塩酸ヒドロキシルアミン 1.0% 溶液

トリポリリン酸ソーダ 1.0

PH 5.7

この処理された乾燥トウを残留収縮 50% になる様にターボステーパーで延伸し、疵縮をつけた後 5.1% にカットし通常の不織布工程を経て目付 500g/m² の不織布を作成した。

この不織布をスチーム処理で収縮させこれをテンター方式の熱処理機で 300℃で 5 分間連続処理したところ耐炎性 A で且つ嵐台の良好なる実用性の高い不織布が得られた。

比較として未処理トウの不織布は耐炎性は、D であり、製品性能は極めて粗悪で且つもういものであり実用性は全くなかった。

4. 図面の簡単な説明

第 1、第 5 図は、本発明に供される共重合体をヒドロキシルアミン硫酸塩又はヒドラジン硫酸塩で反応させた時の共重合体の溶解度を示す。

第 2、第 4 図は、本発明に供される共重合体

は有していなかった。

第 3 表

		熱処理条件	耐炎性	濃度 d	濃度 g/d	伸度 %
比較例	改質処理トウ	300℃×7分	A	16.7	1.75	18.8
	未処理トウ	" 7分	D	16.0	0.80	8.5
	"	" 30分	D	16.5	0.70	4.4
	"	" 2時間	D	18.7	0.50	2.2
	"	" 16時間	C	20.5	0.50	2.0

実施例 4.

実施例 1 と同様の組成からなるアクリル系繊維—1 の 1.2 デニール 50 万トータルデニールトウを下記処理浴でパンディング（絞り率 60%）し 115℃×10 分間スーパーヒートスチーム処理し、次いで水洗、乾燥までを連続的に処理した。

このトウのジメチルホルムアミド溶解度は 2.7% であり発熱転移温度は 222℃であった

(30)

第 4 表

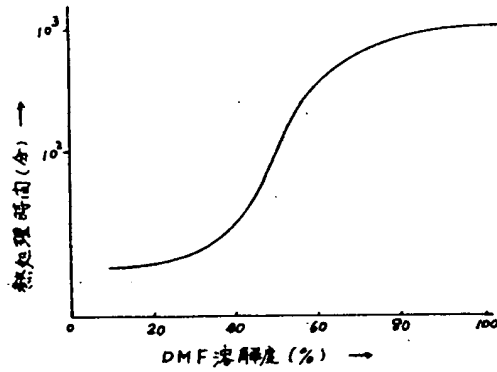
項目 資料	目付 g/m ²	耐炎性	耐炎度 %	
			タテ	ヨコ
改質トウ使用 不織布	35.7	A	85	88
未処理トウ 不織布	42.5	D	158	162

実施例 5.

アクリロニトリル 90 重量%、酢酸ビニル 5 重量%、2-メチル 5-ビニルピリジン 5 重量% からなるアクリル系繊維—1 の 3 デニールを用いて 5.6 番手（メートル番手）双糸の 100% 平織組織の織物を作成した。

これを用いた条件下でヒドロキシルアミン処理を行ない水洗ソーピング後ピンテンターで乾

才 5 図



4. 前記以外の発明者、及び代理人

(1) 発 明 者
 ナゴヤ シュンタマダ ホテツウ
 名古屋市西区又穂町2の1
 佐 原 肇
 ナゴヤ シンヒコシタダイコウテツウ
 名古屋市東区大幸町400
 赤 坂 昌 紀

(2) 代 理 人
 東京都港区芝西久保明舟町15番地
 成ノ門電気ビル
 (7184) 井理士 木 村 芳 男